

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—129155

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 35/06

23/22

// B 01 D 53/36

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7624—4G

7624—4G

7404—4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月6日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 触媒の製造方法

⑮ 特 願 昭54—37269

⑯ 出 願 昭54(1979)3月28日

⑰ 発 明 者 安倍一允

和泉市青葉台83の4

⑱ 発 明 者 仲辻忠夫

松原市一津屋町144の3

⑲ 出 願 人 堺化学工業株式会社

堺市戎島町5丁1番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

触媒の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

叩解した耐熱性繊維間に、担体物質あるいは担体前駆体物質と五酸化バナジウムあるいは五酸化バナジウム前駆体物質を主成分とする触媒物質あるいは触媒前駆体物質を流き込み、平板状あるいはペーパー状触媒あるいは触媒前駆体を製造する方法において、紙料中にバリウム塩類を混入させることを特徴とする触媒の製造方法。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は安価にして高活性な触媒の製造方法に関する。

ガス流れ方向に貫通孔を有する触媒（以下モノリス触媒と称する）は、ガス流れによる圧

損が極めて小さく、高L/V設定が可能であり、又孔径を選択することにより排ガス中のダストが触媒層に堆積せずに貫通孔中を通過するためダスト含有排ガスの処理に好適であるという特徴を有している。

このモノリス触媒の製造法は①基材上に担体および触媒物質を被覆する方法②担体およびもしくは触媒物質そのものを成形する方法に類別されるが、①の場合は担体および触媒物質が剝離し、被覆操作上長寸法モノリス触媒が得られず②の場合は使用する担体もしくは触媒物質量が多く高価であり、重さの点でハンドリングの困難さから寸法に一定の限界が生ずるという欠点を有している。

一方コルゲート法あるいは平板を摺着加工する方法に主材料として耐熱性繊維とりわけ安価なアスベスト繊維等を用いた場合、得られた成形体は安価でしかも見掛け比重が小さくハンドリング上有利であるが、従来法では触媒化は被覆法によりなされ、押出し成形法の場合

合と同様長寸法モノリス触媒が得られず又被覆層が剥離しやすいという欠点を有していた。

本出願人は、先に上記目的達成を趣旨とした発明を特願58-112558として出願した。その要旨は、「叩解した耐熱性繊維間に触媒物質あるいは触媒前駆体物質、担体物質あるいは担体前駆体物質を漉き込み、平板状あるいはペーパー状物を得た後、ガス流れ方向に多数の貫通孔を有するように成形したもしくは触媒層内においてガス流れ方向に多数の貫通孔を有するように装填可能な形状に成形したことを特徴とする担体もしくは触媒である」

本願発明は、上記発明にかかる触媒を製造するに際し、触媒物質あるいは触媒前駆体物質が水に微溶であるため抄紙水中に上記物質が溶出し、該触媒の製造が困難であったバナジウム系触媒の製造を簡便かつ安価に可能としたものである。

すなわち叩解した耐熱性繊維間に、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの担体物質ある

- 8 -

ンファイバー等を挙げることができる。

なおこれらの選択は、使用温度、経済性、等を考えて行なわれる。例えば石棉類は500℃以下の使用に、セラミック繊維は1000℃程度の使用に好適である。

本発明に用い得る担体物質は、粉状のものであり、担体前駆物質は粉状、ゾル状、ゲル状のものである。化合物としてはチタニア、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、マグネシア、ジルコニア、トリア等公知の担体物質を挙げることができる。

本発明に用いる5酸化バナジウムあるいはその前駆体は粉状のものであり、該前駆体の代表例としてメタバナジン酸アンモニウムを挙げることができる。

この5酸化バナジウムあるいは該前駆体の他に漉き込まれる触媒物質あるいは触媒前駆体物質は、水に対し不溶性もしくは難溶性の粉状、ゲル状、スラリー状のものであればいづれのものでもよい。

- 5 -

いは担体前駆体物質と5酸化バナジウムあるいはメタバナジン酸アンモニウムなどの5酸化バナジウム、前駆体物質を主成分とする触媒物質あるいは触媒前駆体物質を漉き込み、平板状あるいはペーパー状触媒あるいは触媒前駆体を製造する方法において、紙料中にバリウム塩類を混入し、紙料中に溶出したバナジウムイオンを不溶化し抄紙することにより上記問題を解決したのである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において使用しうる耐熱性繊維は叩解可能でかつ耐熱性(200℃以上)を有するものであれば良く、有機質、無機質いずれでも良い。

無機質繊維としては、グラスファイバー、セラミックファイバー、青石棉、クリソタイルファイバー、アモサイトファイバー、岩綿、カーボンファイバー、チタン酸カリファイバー、シリカ質ファイバー、アンソフイライトファイバー等を、有機質繊維としてはテフロ

- 4 -

例えば酸化錫、酸化タングステン、酸化銅、水酸化銅、硫化ニッケル等を挙げうる。

本発明に言う漉き込みとは、編成された叩解耐熱繊維中に5酸化バナジウムなどを定着させる操作を指称するものであり、例として叩解耐熱性繊維、担体物質もしくは担体前駆体物質および5酸化バナジウムもしくは該前駆体物質など、更に必要に応じて定着剤、バインダー等を添加したパルプを用い紙漉機により製造すること、あるいは叩解耐熱性繊維および5酸化バナジウムもしくは該前駆体物質など更に必要に応じて定着剤、バインダー等を添加したスラリーを薄層化し乾燥することにより平板もしくはペーパーを製造することを挙げることができる。

本発明方法において紙料中に、バリウム塩類を混入させる目的は、水に対して微溶性である5酸化バナジウムあるいはメタバナジン酸アンモニウムなどの5酸化バナジウム前駆体物質の溶解を防止することである。

- 6 -

添加物が水酸化バリウムの場合、その添加量は紙料中の水100gに対し水温が15℃の場合0.1g～0.5gが好ましく、0.1g以下では溶解防止効果が不充分である一方0.5g以上ではアルカリ土類金属イオンが白水中に多量に残存し廃水処理の問題が生じる。同様の理由により水温が96℃の場合、添加量は4.0g～8.0gが好ましい。

上記方法により得られた平板もしくはペーパーは例えばコルゲーターに通すことによりコルゲート化してあるいはバスケット内（触媒層内）においてガス流れ方向に多数の貫通孔を有するように装填可能な形状に成形する。この成形された触媒は、アンモニアによる接触還元用触媒として好適であり、その他自動車廃ガス用触媒などに用いうる。

以下実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1.

アスベスト繊維（平均繊維長2mm）500gを5ℓの水中で充分叩解した後、これにアナタ

ース型酸化チタン粉末500g、メタバナジン酸アンモニウム粉末100gおよび水酸化バリウム25gを添加し充分混合する。さらに高分子カチオン系多電解質（ポリカチオン）<sup>ル</sup>ufax 295を7g添加し硫酸を加えPHを5に調節する。さらに日本ゼオン製ニツポール1571（NBR）を10g添加し、酸化チタン粉末などをアスベスト繊維中に定着させ、手漉機により紙漉し、乾燥後得られた紙をコルゲータにより型付けし、一部をシリコズル系接着剤を用いて積層接着し、さらに焼成し、口径4mmのモノリス触媒86mlを得た。

#### 実施例 2.

実施例1により得た触媒86mlを内径50mmのバイレックスガラス管（外部を保温する）内に装填し、NO200ppm, NH<sub>3</sub>200ppm, H<sub>2</sub>O10%, CO<sub>2</sub>12%, SO<sub>2</sub>1000ppm, N<sub>2</sub>残分の混合ガスを空間速度10,000 Hr<sup>-1</sup>（室温換算）にて接触せしめ850℃における窒素酸化物除去率を求めたところ98.7%であった。

